



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001207080 A**(43) Date of publication of application: **31.07.01**

(51) Int. Cl.

C09C 1/60
C09D 11/00
(21) Application number: **2000016821**(22) Date of filing: **26.01.00**(71) Applicant: **mitsubishi chemicals corp**
(72) Inventor: **OSAKI YASUNARI**
ISHIZU MAKOTO
YOSHIMURA SHUSHICHI
(54) **CARBON BLACK FOR INK**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a carbon black for ink excellent in dispersion and fluidity, and suitable as a black pigment for printing ink, paint, resins, rubber, or the like.

SOLUTION: This carbon black has a specific surface area measured by nitrogen adsorption of 20-150 m²/g, a DBP absorption quantity of 30-200 cm³/100 g, a pH of 4 or less, the greatest frequency Stokes diameter, Dst (400

W), of 20-400 nm, and its half width, D1/2 (400 W), of 10-300 nm, and the relation between the greatest frequency Stokes diameter, Dst (100 W) and its half width D2/1 (100 W) satisfies following formula. [D2/1 (100 W)/D1/2 (400 W)] < -0.5 × [Dst (100 W)/Dst (400 W)] + 1.825 [Wherein Dst (400 W) and D1/2 (400 W) are respectively the greatest frequency Stokes diameter and its half width when the carbon black is dispersed at an output of 400 W with an ultrasonic dispersion machine].

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-207080
(P2001-207080A)

(43)公開日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 C 1/60		C 0 9 C 1/60	4 J 0 3 7
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-16821(P2000-16821)

(22)出願日 平成12年1月26日(2000.1.26)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 大▲崎▼ 泰成

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72)発明者 石津 誠

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インキ用カーボンブラック

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 分散性、及び流動性に優れ、印刷インキ、塗料、樹脂やゴム等における黒色顔料として用いるに好適なインキ用カーボンブラックを提供する。

【解決手段】 窒素吸着比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP吸収量が $30 \sim 200 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、pHが4以下であって、且つ、最大頻度ストークス径 D_{st} (400W) が $20 \sim 400 \text{ nm}$ 、その半値幅 $D_{1/2}$ (400W) が $10 \sim 300 \text{ nm}$ であると共に、最大頻度ストークス径 D_{st} (100W) とその半値幅 $D_{1/2}$ (100W) との関係が下記式を満足するインキ用カーボンブラック。

$$\left[\frac{D_{1/2} (100W)}{D_{1/2} (400W)} \right] < -0.5 \times \left[\frac{D_{st} (100W)}{D_{st} (400W)} \right] + 1.825$$

〔但し、 D_{st} (400W) 及び $D_{1/2}$ (400W) は、超音波分散機での分散時の出力が400Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素吸着比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP吸収量が $30 \sim 200 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、pHが4以下であって、且つ、以下に定義する最大頻度ストークス径 D_{st} （400W）が $20 \sim 400 \text{ nm}$ 、その半値幅 $D_{1/2}$ （400W）が $10 \sim 300 \text{ nm}$ であると共に、以下に定義する最大頻度ストークス径 D_{st} （100W）とその半値幅 $D_{1/2}$ （100W）との関係が下記式を満足することを特徴とするインキ用カーボンブラック。

$$\left[\frac{D_{1/2} (100W)}{D_{1/2} (400W)} \right] < -0.5 \times \left[\frac{D_{st} (100W)}{D_{st} (400W)} \right] + 1.825$$

〔但し、 D_{st} は、超音波分散機で分散させたカーボンブラックスラリーを用い遠心沈降法によって測定した凝集体ストークス相当径分布における最大頻度ストークス径（nm）、 $D_{1/2}$ はその最大頻度ストークス径の半値幅（nm）であり、その D_{st} （100W）及び $D_{1/2}$ （100W）は、それぞれ、超音波分散機での分散時の出力が100Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅、その D_{st} （400W）及び $D_{1/2}$ （400W）は、それぞれ、超音波分散機での分散時の出力が400Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅である。〕

【請求項2】 D_{st} （400W）が $50 \sim 90 \text{ nm}$ で、 $D_{1/2}$ （400W）が $40 \sim 80 \text{ nm}$ である請求項1に記載のインキ用カーボンブラック。

【請求項3】 前記式における $\left[\frac{D_{st} (100W)}{D_{st} (400W)} \right]$ の値が $1.0 \sim 1.3$ の範囲にあり、 $\left[\frac{D_{1/2} (100W)}{D_{1/2} (400W)} \right]$ の値が $1.0 \sim 1.2$ の範囲にある請求項1又は2に記載のインキ用カーボンブラック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分散性、及び流動性に優れ、印刷インキ、塗料、樹脂やゴム等における黒色顔料として用いるに好適なインキ用カーボンブラックに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、印刷インキ、塗料、樹脂やゴム等における黒色顔料としてはカーボンブラックが汎用されており、これら黒色顔料としてのカーボンブラックとしては、オゾン、二酸化窒素、空気等による気相酸化法、或いは、硝酸、過酸化水素等による液相酸化法等によってその表面を酸化処理され、黒度、光沢、流動性等を付与されたものが用いられている。

【0003】一方、近年の環境汚染等の問題に対応し、印刷インキ、塗料等における溶剤の油性から水性への変遷に伴って、カーボンブラックとしては、より優れた分散性や流動性等が求められてきており、それに対して、例えば、表面の酸化処理度を上げて官能基を増加させた

り、カーボンブラックに分散剤を添着させる等の方法が提案されているが、いずれの方法も、市場の要求を十分に満足させるには到っておらず、又、経済的にも不利であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、従って、本発明は、分散性、及び流動性に優れ、印刷インキ、塗料、樹脂やゴム等における黒色顔料として用いるに好適なインキ用カーボンブラックを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成すべくなされたものであって、即ち、本発明は、窒素吸着比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP吸収量が $30 \sim 200 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、pHが4以下であって、且つ、以下に定義する最大頻度ストークス径 D_{st} （400W）が $20 \sim 400 \text{ nm}$ 、その半値幅 $D_{1/2}$ （400W）が $10 \sim 300 \text{ nm}$ であると共に、以下に定義する最大頻度ストークス径 D_{st} （100W）とその半値幅 $D_{1/2}$ （100W）との関係が下記式を満足するインキ用カーボンブラック、を要旨とする。

$$\left[\frac{D_{1/2} (100W)}{D_{1/2} (400W)} \right] < -0.5 \times \left[\frac{D_{st} (100W)}{D_{st} (400W)} \right] + 1.825$$

【0007】〔但し、 D_{st} は、超音波分散機で分散させたカーボンブラックスラリーを用い遠心沈降法によって測定した凝集体ストークス相当径分布における最大頻度ストークス径（nm）、 $D_{1/2}$ はその最大頻度ストークス径の半値幅（nm）であり、その D_{st} （100W）及び $D_{1/2}$ （100W）は、それぞれ、超音波分散機での分散時の出力が100Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅、その D_{st} （400W）及び $D_{1/2}$ （400W）は、それぞれ、超音波分散機での分散時の出力が400Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅である。〕

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のカーボンブラックは、窒素吸着比表面積が $20 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、 $60 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるのが好ましい。窒素吸着比表面積が前記範囲未満では、分散性、流動性は改良されるものの、黒度、光沢が低下し、一方、前記範囲超過では、黒度、光沢の低下はないものの、分散性、流動性が不十分となる。尚、ここで、窒素吸着比表面積は、ASTM D3037に準拠して測定したものである。

【0009】又、本発明のカーボンブラックは、DBP吸収量が $30 \sim 200 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であり、 $40 \sim 100 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ であるのが好ましい。又、pHは4以下である。DBP吸収量が前記範囲未満では、黒度、光沢の低下はなく流動性も改良されるものの、分散性が不十分となり、一方、前記範囲超過では、分散性は

改良されるものの、黒度、光沢が低下し、更に流動性が不十分となる。尚、ここで、DBP吸収量は、JISK 6217に準拠して、ジブチルフタレートを用いて測定したものである。

【0010】そして、更に、本発明のカーボンブラックは、以下に定義する最大頻度ストークス径 D_{st} (400 W) が20~400 nm、その半値幅 $D_{1/2}$ (400 W) が10~300 nmであると共に、以下に定義する最大頻度ストークス径 D_{st} (100 W) とその半値幅 $D_{1/2}$ (100 W) との関係が下記式を満足することを必須とする。

【0011】 $[D_{1/2} (100 W) / D_{1/2} (400 W)] < 0.5 \times [D_{st} (100 W) / D_{st} (400 W)] + 1.825$

【0012】〔式中、 D_{st} は、超音波分散機で分散させたカーボンブラックスラリーを用い遠心沈降法によって測定した凝集体ストークス相当径分布における最大頻度ストークス径 (nm)、 $D_{1/2}$ はその最大頻度ストークス径の半値幅 (nm) であり、その D_{st} (100 W) 及び $D_{1/2}$ (100 W) は、それぞれ、超音波分散機での分散時の出力が100 Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅、その D_{st} (400 W) 及び $D_{1/2}$ (400 W) は、それぞれ、超音波分散機での分散時の出力が400 Wのときの最大頻度ストークス径及びその半値幅である。〕

【0013】ここで、前記 D_{st} (400 W) としては50~90 nmであるのが好ましく、又、前記 $D_{1/2}$ (400 W) としては40~80 nmであるのが好ましい。前記 D_{st} (400 W)、又は前記 $D_{1/2}$ (400 W) が前記範囲未満では、黒度、光沢の低下はないものの、分散性、流動性が不十分となり、一方、前記 D_{st} (400 W)、又は前記 $D_{1/2}$ (400 W) が前記範囲超過では、分散性、流動性は改良されるものの、黒度、光沢が低下することとなる。

【0014】又、前記式において、左辺の「 $D_{1/2} (100 W) / D_{1/2} (400 W)$ 」の値が、右辺の「 $0.5 \times [D_{st} (100 W) / D_{st} (400 W)] + 1.825$ 」の値以上では、分散性及び流動性が不十分となって、本発明の目的を達成することが困難となる。

【0015】又、前記「 $D_{1/2} (100 W) / D_{1/2} (400 W)$ 」の値としては、1.0~1.2の範囲であるのが好ましく、前記「 $D_{st} (100 W) / D_{st} (400 W)$ 」の値としては、1.0~1.3の範囲であるのが好ましい。

【0016】尚、ここで、 D_{st} (100 W) 及び $D_{1/2}$ (100 W)、並びに、 D_{st} (400 W) 及び $D_{1/2}$ (400 W) の値は、超音波分散機を用いて、その出力を100 W又は400 Wとして、界面活性剤を添加して水に分散させたカーボンブラック各スラリーを、遠心沈降式の粒度分布測定装置に注入し、遠心沈降させ

て、各々の凝集体ストークス相当径の分布曲線を作成し、超音波分散機の出力100 Wのときの分布曲線における最大頻度のストークス径 D_{st} (100 W) 及びその半値幅 $D_{1/2}$ (100 W)、並びに、超音波分散機の出力400 Wのときの最大頻度ストークス径 D_{st} (400 W) 及びその半値幅 $D_{1/2}$ (400 W) として求めたものである。

【0017】本発明の前記カーボンブラックは、例えば、ファーネス式製造炉を用いて、1000~2000℃の高温雰囲気下、供給した原料油を熱分解反応してカーボンブラックを生成させ、水で急冷した後、捕集バッグフィルターにてガスを分離して捕集することにより得られる凝集化した粉末状カーボンブラックに、例えば以下に示すような特殊な方法によって酸化処理を施すことにより製造することができる。

【0018】その酸化処理方法としては、前記粉末状カーボンブラックを、ジェット気流の旋回下で解砕処理した後、酸化剤の存在下で酸化処理するか、或いは、酸化剤を含有させたジェット気流の旋回下で解砕処理すると共に酸化処理する等の気相酸化法を挙げることができる。

【0019】それらの気相酸化処理法を図面に基づいて更に詳細に説明すると、図1は本発明のカーボンブラックを製造するにおける酸化処理に用いる解砕機の横断面図であり、図1において、偏平円筒状の解砕機には、その側壁にカーボンブラック導入口1、及び、その側壁の複数箇所に等間隔に、解砕機の上下壁面に平行な面内において同方向に一定の角度をもってジェット気流導入口3が解砕室2に向けて設けられ、又、上下壁の一方の中心部にカーボンブラック排出口4が垂設されている。

【0020】そして、解砕室2内に、カーボンブラック導入口1からブッシュエア等によって、例えば嵩密度が0.20 g/cm³以上に凝集化した粉末状カーボンブラックを圧入すると共に、ジェット気流導入口3より、例えば圧力2 k g/cm²以上の圧縮空気によるジェット気流を、風量500~3000 Nm³/時間程度で図の矢印方向で導入することにより、解砕室2内に旋回気流を生じさせ、導入されたカーボンブラックは、その旋回気流下でその剪断力により解砕され、例えば嵩密度を0.15 g/cm³以下とされる。その後、カーボンブラックは、カーボンブラック排出口4から排出され、捕集バッグフィルターにて捕集される。

【0021】その際、カーボンブラック表面の酸化処理は、前記解砕処理後のカーボンブラックを、反応管中等に導入して、例えばオゾン、二酸化窒素等の酸化剤の存在下で酸化処理するか、或いは、前記解砕処理時のジェット気流に酸化剤を含有させておいて、ジェット気流の旋回下で解砕処理すると共に酸化処理する等の方法を取り得るが、後者の方法が特に好ましい。尚、酸化剤の使用濃度は、カーボンブラック100重量部に対して1~

20重量部の範囲で、酸化処理度に応じて選択される。

【0022】尚、解砕機における前記ジェット気流導入口3としては、図1においては6箇所の場合を示したが、少なくとも3箇所設けられていればよく、又、その複数のジェット気流導入口3は、解砕機の上下壁面に平行な面内において、時計回りか反時計回りのいずれか同方向に向けて設けられ、解砕室2の中心部と各導入口3とを結ぶ線に対する角度 α としては、図1においては約30度の等角度の場合を示したが、10～80度の範囲内とし、好ましくは等角度とされる。

【0023】本発明のインキ用カーボンブラックは、黒度及び光沢に優れると共に、分散性、及び流動性に優れることから、印刷インキ、塗料、樹脂やゴム等における黒色顔料として好適に用いられる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0025】実施例1～3

ファーネス式製造炉を用いて、原料油量930kg/時間、燃料ガス量380Nm³/時間、燃焼空気量5400Nm³/時間の条件下で製出した粉末状カーボンブラックを、捕集バッグフィルターにてガスを分離して捕集し、ニューマチック輸送し、バッグフィルターを通して空気と分離した後、その凝集化した粉末状カーボンブラックを、図1に示す直径1mの偏平円筒状の解砕機を用いて、カーボンブラック導入口1から圧力7kg/cm²のブッシュエアと共に解砕室2に圧入すると共に、6箇所のジェット気流導入口3から酸化剤としてのオゾンを含むさせた圧縮空気によるジェット気流を解砕室2に導入し、導入されたカーボンブラック凝集体を、解砕室2内に生じた旋回気流下でその剪断力により解砕すると共に酸化処理することにより、酸化処理カーボンブラックを製造した。その際のカーボンブラック導入口量、ジェット気流圧力、ジェット気流風量、オゾン量及びその使用濃度を表1に示した。

【0026】又、得られた酸化処理カーボンブラックについて、以下に示す方法で、その揮発分、窒素吸着比表面積、DBP吸収量、pHを測定し、更に、凝集体ストークス相当径分布における最大頻度ストークス径及びその半値幅である、 D_{st} (100W) 及び $D_{1/2}$ (100W)、 D_{st} (400W) 及び $D_{1/2}$ (400W) を求め、前記式における各値を算出し、結果を表1に示した。

【0027】揮発分

JIS K6221に準拠して測定した。

窒素吸着比表面積

ASTM D3037に準拠して測定した。

DBP吸収量

JIS K6217に準拠して、ジブチルフタレート

を用いて測定した。

pH

JIS K5101に準拠して測定した。

【0028】最大頻度ストークス径及びその半値幅

酸化処理カーボンブラック5mgを精秤し、界面活性剤 (SIGMA CHEMICAL社製「NONIDET P-40」) を3滴加えた20%エタノール水溶液に加えることにより、カーボンブラックの濃度を0.01重量%とした試料液を、超音波分散機 (超音波工業社製「超音波発生装置USV-500V」) を用いて、振動数を200kHz、出力を100W又は400Wとして、5分間分散処理することによりカーボンブラックスラリーとなした。一方、遠心沈降式の粒度分布測定装置 (BROOK HAVEN INSTRUMENTS社製「BI-DCP PARTICLSIZER」) に、スピン液 (純水) 10mlを注入し、更にパUFFER液 (20%エタノール水溶液) 1mlを注入した後、前記で調製したカーボンブラックスラリー各1mlを注入し、回転数600rpmで遠心沈降させることにより、各々の凝集体ストークス相当径の分布曲線を作成し、超音波分散機の出力100Wのときの分布曲線における最大頻度のストークス径 D_{st} (100W) 及びその半値幅 $D_{1/2}$ (100W)、並びに、超音波分散機の出力400Wのときの最大頻度ストークス径 D_{st} (400W) 及びその半値幅 $D_{1/2}$ (400W) を求めた。

【0029】引き続き、得られた酸化処理カーボンブラックについて、印刷インキの顔料として用いたときの分散性、及び流動性を以下に示す方法で評価し、結果を表1に示した。

【0030】分散性

オフセット輪転インキとして、MS-800ワニス (昭和ワニス社製) 100重量部、F-104ワニス (昭和ワニス社製) 5.3重量部、AF-5ソルベント (日本石油社製) 15重量部、及び前記酸化処理カーボンブラック30重量部をプレミックスさせた後、3本ロールミル分散機を用いて5パスさせてインキを調製したときの各パスにおけるカーボンブラックの分散性を、JIS K5701で規定される練和度をグラインドメーターを用いて測定することにより測定した。

【0031】流動性

前記で調製したインキを用いて、JIS K5701で規定される粘着性の測定におけるインコメーターによる1200rpmでの1分後のインコメーター値を10±0.5に調整した後、そのインキをヘラで1分間混ぜ、0.8gを水平状態の亚克力板のくぼみ部に量り入れ、30分間水平状態を保持した後、亚克力板を垂直にして、0.5分、1分、3分、5分、10分、30分、及び60分後の垂れの長さを測定した。

【0032】比較例1

実施例1～3におけると同様にして製造した凝集化した

粉末状カーボンブラックを、解砕処理を施さずに、反応管中に560kg/時間の量で導入すると共に、オゾンを経27.5kg/時間の量で供給（従って、オゾン濃度は、カーボンブラック100重量部に対して4.9重量部）して酸化処理することにより、酸化処理カーボンブラックを製造し、実施例1～3におけると同様にして、その揮発分、窒素吸着比表面積、DBP吸収量、pHを*

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
酸化処理条件				
カーボンブラック導入量 (kg/時間)	560	560	560	560
ジェット気流圧力 (kg/cm ²)	6.0	4.0	2.0	0
ジェット気流流量 (Nm ³ /時間)	1840	1504	1063	0
オゾン量 (kg/時間)	19.4	21.5	23.7	27.5
オゾン濃度 (重量部)	3.5	3.8	4.2	4.9
カーボンブラック特性				
揮発分 (重量%)	2.33	2.38	2.37	2.36
窒素吸着比表面積 (m ² /g)	115	115	115	115
DBP 吸収量 (cm ³ /100g)	69	69	69	69
pH	3	3	3	3
凝集体ストークス 相当径分布				
D _{0.1} (100%) (nm)	76	99	82	98
D _{0.1} (400%) (nm)	75	77	78	77
D _{0.1} (100%)/D _{0.1} (400%)	1.01	1.29	1.05	1.27
D _{1/2} (100%) (nm)	56	60	62	68
D _{1/2} (400%) (nm)	53	57	56	55
D _{1/2} (100%)/D _{1/2} (400%)	1.06	1.05	1.11	1.24
-0.5D _{0.1} (100%)/D _{0.1} (400%)+1.825	1.32	1.18	1.30	1.19
インキ 顔料特性				
分散性	1μm (μm)	6.0	8.3	10.5
	2μm (μm)	6.0	8.3	9.8
	3μm (μm)	4.0	5.0	5.0
	4μm (μm)	4.0	5.0	5.0
流動性	0.5分後 (mm)	2	2	3
	1 分後 (mm)	10	9	9
	3 分後 (mm)	32	31	32
	5 分後 (mm)	45	46	45
	10 分後 (mm)	65	65	64
	30 分後 (mm)	106	105	107
	60 分後 (mm)	137	135	148

*測定し、更に、凝集体ストークス相当径分布における最大頻度ストークス径及びその半値幅を求め、前記式における各値を算出し、又、印刷インキの顔料として用いたときの分散性、及び流動性を評価し、結果を表1に示した。

【0033】

【表1】

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、分散性、及び流動性に優れ、印刷インキ、塗料、樹脂やゴム等における黒色顔料として用いるに好適なインキ用カーボンブラックを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

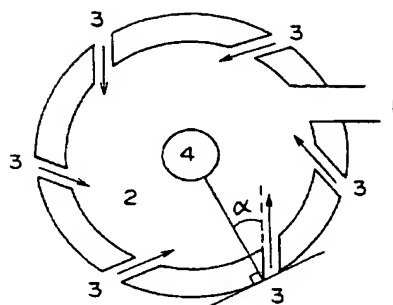
【図1】 本発明のインキ用カーボンブラックを製造す

るにおける酸化処理に用いる解砕機の横断面図である。

【符号の説明】

- 1；カーボンブラック導入口
- 2；解砕室
- 3；ジェット気流導入口
- 4；カーボンブラック排出口

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ▲吉▼村 修七
三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株
式会社四日市事業所内

F ターム (参考) 4J037 AA02 BB15 BB30 CA08 CA18
DD05 DD07 DD08 DD17 EE02
EE19 EE29 EE44 EE50 FF05
FF15
4J039 BA04 BE01 BE12 CA07 EA44
GA02